



**PATENT APPLICATION**

THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Masateru NAKAMURA et al.

Group Art Unit: 2811

Application No.: 10/642,281

Filed: August 18, 2003

Docket No.: 116866

For: OXIDE SEMICONDUCTOR ELECTRODE AND PROCESS FOR PRODUCING THE  
SAME

**CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

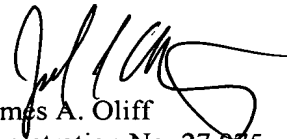
Japanese Patent Application No. 2002-243857 filed on August 23, 2002

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

☒ is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

  
James A. Oliff  
Registration No. 27,075

Joel S. Armstrong  
Registration No. 36,430

JAO:JSA/mlo

Date: November 24, 2003

**OLIFF & BERRIDGE, PLC**  
**P.O. Box 19928**  
**Alexandria, Virginia 22320**  
**Telephone: (703) 836-6400**

**DEPOSIT ACCOUNT USE  
AUTHORIZATION**  
Please grant any extension  
necessary for entry;  
Charge any fee due to our  
Deposit Account No. 15-0461

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年   8 月 2 3 日  
Date of Application:

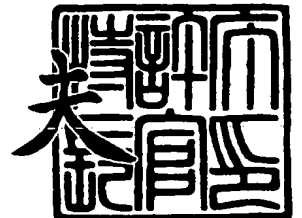
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 4 3 8 5 7  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 2 4 3 8 5 7 ]

出      願      人            トヨタ自動車株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   8 月 1 3 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 5 3 7 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 1023030

【提出日】 平成14年 8月23日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01M 14/00

【発明の名称】 酸化物半導体電極及びその製造方法

【請求項の数】 11

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

    【氏名】 中村 昌照

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

    【氏名】 森 みどり

【特許出願人】

    【識別番号】 000003207

    【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100077517

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 石田 敬

    【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

    【識別番号】 100092624

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

    【識別番号】 100087871

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 福本 積

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008268

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0211566

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化物半導体電極及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性基板と、前記導電性基板上に形成された酸化物半導体層とを含み、前記酸化物半導体層が、気孔を有するチタニア粒子を複数接合させ、連通気孔を形成してなる多孔質層である、酸化物半導体電極。

【請求項 2】 前記チタニア粒子が有する気孔の径が10～40 nmである、請求項 1 記載の酸化物半導体電極。

【請求項 3】 前記連通気孔の径が10～70 nmである、請求項 1 記載の酸化物半導体電極。

【請求項 4】 前記チタニア粒子の平均径が10～70 nmである、請求項 1 記載の酸化物半導体電極。

【請求項 5】 前記接合されたチタニア粒子の表面に可視域増感色素分子を担持させた、請求項 1 記載の酸化物半導体電極。

【請求項 6】 前記可視域増感色素分子が酸化ルテニウム錯体である、請求項 5 記載の酸化物半導体電極。

【請求項 7】 前記導電性基板が可撓性材料より形成してなる、請求項 1 記載の酸化物半導体電極。

【請求項 8】 前記可撓性材料が光透過性樹脂フィルムである、請求項 7 記載の酸化物半導体電極。

【請求項 9】 前記酸化物半導体層の厚さが10～70  $\mu$ mである、請求項 1 記載の酸化物半導体電極。

【請求項 10】 チタンアルコキシドの溶液に可視域増感色素分子を添加し、この溶液を導電性基板上に塗布し、ゲル化反応を進行させ、酸化物半導体層を形成する工程を含む、請求項 5 記載の酸化物半導体電極の製造方法。

【請求項 11】 チタンアルコキシドの溶液を導電性基板上に塗布し、乾燥前に紫外線、液体中にて超音波、又は高周波のいずれかを照射しゲル化反応を進行させ、酸化物半導体層を形成する工程を含む、請求項 1 記載の酸化物半導体電極の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、色素増感型太陽電池に用いる酸化物半導体電極及びその製造方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

太陽光を利用する太陽電池は、化石燃料に頼る他のエネルギー源と比較してクリーンなエネルギー源として注目されている。なかでも半導体シリコンの p n 接合を用いた太陽電池がよく知られており、実用化されている。しかしながら、シリコン太陽電池はその製造過程、特に原料のシリコンの精製に大きなエネルギーを必要とし、低価格化が困難であり、発電コストが高くなるという問題がある。

**【0003】**

これに対して、色素を用いて電気化学的な太陽電池を構成することが特開平 1-220380 号明細書に提案されている。この太陽電池は一般に色素増感型太陽電池と呼ばれており、その構成を図 1 に示す。図 1 に示す色素増感型太陽電池 1 は、酸化物半導体電極 2 と、この酸化物半導体電極 2 に対向する対極 3 と、これらの間に配置された電解質層 4 から構成されている。酸化物半導体電極 2 は、ガラス基板 5 と、ガラス基板 5 上に形成された透明導電膜 6 と、透明導電膜 6 上に形成された酸化物半導体層 7 から構成されている。一方、対極 3 は、ガラス基板 8 と、ガラス基板 8 上に形成された透明導電膜 9 から構成されている。電解質 4 は異なる複数の酸化状態を有するヨウ素 ( $I^-/I_3^-$ ) イオンカップルを含んで構成されている。

**【0004】**

図 2 は、図 1 における色素増感型太陽電池 1 の一部拡大図である。図 2 に示すように、酸化物半導体層 7 は複数のチタニア ( $TiO_2$ ) 粒子 10 が接合して構成され、このチタニア粒子 10 上にはルテニウム錯体からなる色素 11 が化学吸着している。

**【0005】**

ガラス基板 8 を通して光が入射すると、酸化物半導体層 7 のチタニア粒子 10 と色素 11 と電解質層 4 の界面において、電解質のヨウ素イオン ( $I^-$ ) 3 個が電子  $e^-$  2 個を放出してヨウ素イオン ( $I_3^-$ ) に酸化される。すなわち、電解質は酸化還元体として作用する。この電子は電位勾配により透明導電膜 6 に到達し、さらに対極 3 に達する。一方、酸化の程度の高い状態となったヨウ素イオン ( $I_3^-$ ) は電解質層 4 中を移動し、対極 3 の透明導電膜 9 に達し、ここで電子を 2 個受け取り還元され、酸化の程度の低いヨウ素イオン ( $I^-$ ) となり、再びチタニア粒子 10 と色素 11 と電解質層 4 の界面に移動する。以上の工程が繰り返されることにより、太陽エネルギーが電気エネルギーに変換され、電流が生ずる。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

このように、色素増感型太陽電池においては電解質を介して電子の授受を円滑に行うため、酸化物半導体層は多孔質とされるのが一般的である。この酸化物半導体層は従来、透明導電膜が形成されたガラス基板の当該透明導電膜上にチタニア等の酸化物半導体の微粒子粉末のスラリーもしくはペーストを塗布し、焼成することにより形成していた。ところが、この焼成温度は  $400\sim 700^\circ\text{C}$  と高く、樹脂等に適用することが不可能であり、基板としてガラスが用いられている。そのため、可撓性を有する太陽電池の可能性は原理的には提唱されているものの、実現には至っていない。

#### 【0007】

また、酸化物半導体層は多孔質とされているが、色素吸着量を大きくするために粒径の極めて小さな酸化物半導体粒子を用いて形成しており、そのため光電変換に関わる可視から近赤外領域の光は酸化物半導体層ないで十分に吸収されることがなく透過してしまい、十分な発電効率が得られていない。

#### 【0008】

さらに、酸化物半導体層内部の空隙が小さいため、色素溶液に浸漬する従来の方法では色素の吸着に時間を要し、また酸化物半導体層の内部にまで色素を拡散吸着させることが困難である。

#### 【0009】

本発明は、高い透明性と大きな表面積を両立し、紫外域のみならず可視光域に対しても高い応答性を呈し、さらに有機樹脂系透明フィルムを基板として用いることが可能な可撓性を有する、色素増感型太陽電池用の酸化物半導体電極を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記問題点を解決するために請求項1の発明によれば、導電性基板と、前記導電性基板上に形成された酸化物半導体層とを含む酸化物半導体電極において、前記酸化物半導体層が、気孔を有するチタニア粒子を複数接合させ、連通気孔を形成してなる多孔質層であることを特徴とする。

【0011】

また、請求項2の発明によれば、請求項1の発明において、前記チタニア粒子が有する気孔の径が10～40 nmであることを特徴とする。

【0012】

また、請求項3の発明によれば、請求項1の発明において、前記連通気孔の径が10～70 nmであることを特徴とする。

【0013】

また、請求項4の発明によれば、請求項1の発明において、前記チタニア粒子の平均径が10～70 nmであることを特徴とする。

【0014】

また、請求項5の発明によれば、請求項1の発明において、前記接合されたチタニア粒子の表面に可視域増感色素分子を担持させたことを特徴とする。

【0015】

また、請求項6の発明によれば、請求項5の発明において、前記可視域増感色素分子が酸化ルテニウム錯体であることを特徴とする。

【0016】

また、請求項7の発明によれば、請求項1の発明において、前記導電性基板が可撓性材料より形成してなることを特徴とする。

【0017】



また、請求項 8 の発明によれば、請求項 7 の発明において、前記可撓性材料が光透過性樹脂フィルムであることを特徴とする。

【0018】

また、請求項 9 の発明によれば、請求項 1 の発明において、前記酸化物半導体層の厚さが $10\sim 70\mu\text{m}$ であることを特徴とする。

【0019】

また、請求項 10 の発明によれば、請求項 5 の酸化物半導体電極の製造方法において、チタンアルコキシドの溶液に可視域増感色素分子を添加し、この溶液を導電性基板上に塗布し、ゲル化反応を進行させ、酸化物半導体層を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0020】

また、請求項 11 の発明によれば、請求項 1 の酸化物半導体電極の製造方法において、チタンアルコキシドの溶液を導電性基板上に塗布し、乾燥前に紫外線、液体中にて超音波、又は高周波のいずれかを照射しゲル化反応を進行させ、酸化物半導体層を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明を説明する。図 3 は、本発明の酸化物半導体電極の形態を示す断面図である。この酸化物半導体電極 12 は、導電性基板 13 とその上に形成された酸化物半導体層 14 からなり、導電性基板 13 は基板 15 とこの基板 15 上に形成された導電膜 16 からなっている。

【0022】

導電性基板 13 を構成する基板 15 に用いられる材料は特に限定されず、シリコン太陽電池、液晶パネル等に用いられている透明基板用の材料、例えば、透明なガラス、半透明なガラス、光透過性樹脂（具体的には PET、ポリカーボネート）等を用いることができる。また、導電膜 16 に用いられる材料についても特に制限はなく、シリコン太陽電池、液晶パネル等に用いられている透明電極用の材料、例えばアンチモンドープ酸化スズ、フッ素ドープ酸化スズ、スズドープ酸化インジウム等の透明電極を用いることができる。この導電性基板 13 の厚さは

特に制限はないが、一般にサブミクロン～数 $\mu\text{m}$ 程度であり、また基板15に樹脂を用いた場合、可撓性にすることができる。基板15上に導電膜16を形成するには、基板15上に導電膜16を構成する成分を真空蒸着、スパッタリング、CVD等によりコートする方法を用いる。

#### 【0023】

酸化物半導体層14の構造を図4に示す。図4は図3に示す酸化物半導体電極の部分拡大図であり、酸化物半導体層14は導電膜16が形成された基板15の当該導電膜16上に形成されるが、この酸化物半導体層14はチタニア粒子17が複数接合することにより形成されている。

#### 【0024】

図5は図4に示すチタニア粒子17が接合して形成される酸化物半導体層14の部分拡大図である。この図に示すように、チタニア粒子は気孔18を有しており、複数のチタニア粒子の接合により連通気孔19を形成している。

#### 【0025】

酸化物半導体電極における酸化物半導体層に要求される機能としては以下の3点が挙げられる。

- (1) 入射光の層外への反射が少ないこと、
- (2) 電解質との接触面積が大きいこと、
- (3) 電解質中の電子媒介分子の移動が容易であること。

#### 【0026】

上記(2)及び(3)の観点から、酸化物半導体層を多孔質構造とすべきであることは自明であるが、(1)の要件を満たすためには、光の屈折を誘起する非連続部（固－液界面部）の間隔 $d$ が入射光の波長以下であることが必須である。光の散乱及び散乱能 $S$ は入射光波長 $\lambda$ と非連続部の間隔 $d$ の関係で以下の3種に分類される。

- (i)  $d \gg \lambda$  ; 幾何光学的錯乱、 $S \propto 1/d$
- (ii)  $d \sim \lambda$  ; Mie錯乱、 $S \propto d^4$
- (iii)  $d \ll \lambda$  ( $d < \frac{1}{10} \cdot \lambda$ ) ; Rayleigh錯乱、 $S \propto d^6/\lambda^4$

#### 【0027】

従って、上記(1)～(3)の要件をすべて満たすためには散乱の形態が上記(ii)及び(iii)にあることが望ましい。特に(iii)のReyleigh錯乱では $d$ の6乗に比例して散乱を低減できるためその効果が特に大きい。

#### 【0028】

本発明においてチタニアが発電に寄与する入射光の波長帯は400nm以下である。従って $d \leq 40\text{nm}$ であることが酸化物半導体膜の構造として望ましいことがわかる。本発明においては、酸化物半導体層を構成するチタニア粒子の微細構造を制御し、チタニアの一次粒子の粒界部をなくして粒界部での錯乱を低減させ、さらに接合した粒子により連通気孔を形成することによって、より多くの光をこの酸化物半導体層中に取り込みかつ電解質中の電子媒介粒子（例えばイミダゾリウム塩の場合数nm）の移動を容易にしている。

#### 【0029】

上記 $d$ の値を具体的に示すと、図4に示すように、チタニア一次粒子の径 $d_1$ 、チタニア粒子上の気孔の径 $d_2$ 及び連通気孔の径 $d_3$ の3つである。これらの値を所定の範囲にすることにより上記の効果を奏するチタニア粒子の微細構造を達成することができ、具体的には、散乱を効果的に低減するために、 $d_1$ は10～40nm、 $d_2$ は10～40nm、 $d_3$ は10～70nmであることが好ましい。これらの値の下限値は、電子媒介分子の有効径よりも小さいため、あらゆる固-液界面部に電子媒介分子の存在が可能となり、発電効率の向上に寄与する。また、酸化物半導体層14の厚さは10～70 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

#### 【0030】

本発明の酸化物半導体電極を色素増感型太陽電池に用いる場合、このチタニア粒子上に可視光増感色素分子が担持される。本発明においては、チタニア近傍に色素粒子を高密度に配することができるため、可視光で励起された電子が速やかかつ効率よくチタニア側に流れ込むため、電池効率が向上する。この可視光増感色素分子としては、可視光領域に吸収をもつ色素であればよく、特に制限されない。このような色素分子としては、例えば金属錯体や有機色素を用いることができ、金属錯体としては銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニン等の金属フタロシアニン、クロロフィルもしくはその誘導体、ヘミン、ルテニウム、オスミ

ウム、鉄及び亜鉛の錯体（例えばシスージシアネートービス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート) ルテニウム(II)) が挙げられ、有機色素としてはメタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メタルシアニン系色素、キサントニン系色素、トリフェニルメタン系色素等が挙げられる。

#### 【0031】

本発明において、酸化物半導体層はいわゆるゾルゲル法によって形成される。具体的には、チタンのアルコキシドにアルコール及び水を加え、必要に応じてアセチルアセトン等の添加物を加えて溶液とし、この溶液を導電性基板上に塗布し、アルコキシドの加水分解反応によるゲル化反応を進行させてコーティング膜を形成する。

#### 【0032】

チタンのアルコキシドとしては、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等を用いることができる。アルコールとしてはメタノール、エタノール、2-メトキシエタノール等を用いることができる。基板への塗布法としては、ディップコーティング、スピンドコーティング、スプレー法等を用いることができる。

#### 【0033】

基板への塗布後にゲル化反応を進行させることにより、チタンのアルコキシドが加水分解し、 $\equiv\text{Ti}-\text{O}-$ 結合で構成される網目構造を有する $\text{TiO}_2$ 重合体が形成される。気孔径は、コーティング液中に添加する造孔剤（2-メトキシエタノール）の種類や、脱水縮重合条件、焼成条件によって制御することができる。

#### 【0034】

上記のように、チタンのアルコキシド溶液を基板に塗布後、部分的に脱水縮重合されたチタニアゾルは、空気中の水分との反応及び溶媒の揮発に伴い $\text{Ti}-\text{O}$ 結合の縮重合が進行・完了し、非晶質のチタニアゲル構造を形成するが、この縮重合完了までの間に紫外線を照射することにより、光のエネルギーが $\text{Ti}-\text{O}$ 結合手に作用し、縮重合が促進されるのみならず、 $\text{Ti}$ 及び $\text{O}$ 原子が結晶化後の構造に近い配列をとるようになる。これにより、通常は $400^\circ\text{C}$ 以上の加熱がアナタ

ーゼ相の発現に必要であるが、紫外線を照射することにより結晶化温度を大幅に低下することができ、200～250℃の加熱でアナターゼ相を得ることができるようになる。さらに、焼成温度が低いことにより、チタニア粒子の緻密化を抑制することができ、表面積の向上が可能になる。また、この作用により、従来では不可能であった耐熱温度の低い光透過性樹脂基板への多孔質チタニア膜の形成が可能になる。

#### 【0035】

また、超音波を照射することにより、上記の紫外線照射と同様の効果を達成することができる。この際、超音波伝達媒体として液体が必要であるため、水又は水と有機溶媒の混合液中において加水分解、脱水縮重合を行い、超音波を照射することによりこの加水分解、脱水縮重合の速度を制御することができ、チタニア粒子上の微細気孔の制御が容易になる。

#### 【0036】

さらに、高周波を照射すると、その誘電加熱が生ずるが、チタニアと基材の材料との誘電率及び誘電損失が異なるため、ある周波数帯においては選択的にチタニア層のみが加熱され、その結果通常の加熱方式と異なり、基材になんら変質を誘起することなくアナターゼ相を得ることができる。この周波数としては、多くの樹脂が誘電発熱を生ずる10～10<sup>2</sup>MHz帯を除く領域を用いることが好ましい。

#### 【0037】

酸化物半導体層に色素を吸着させるには、従来のように、色素を含有する溶液に酸化物半導体層を浸漬する方法を用いることができるが、好ましくは、チタンのアルコキシド溶液中に色素を添加し、この色素を含む溶液を用いて酸化物半導体層を形成することが好ましい。この方法によれば、—Ti—O—の三次元網目構造中に分子レベルで色素分子を分散させ、チタニア結晶化後にその粒子表面に色素分子を高密度で配置することが可能になる。ここで、溶液中の色素濃度は3～5wt%であることが好ましい。

#### 【0038】

##### 【実施例】

##### 実施例 1

2-メトキシエタノール750mLにテトラエトキシチタン ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) 1モルを加え0.5時間攪拌し、これに2-メトキシエタノール100mL及びアセチルアセトン0.01モルを加え1時間攪拌し、さらに2-メトキシエタノール150mL及び水3モルを加え0.5時間攪拌してコーティング液を得た。このコーティング液を石英ガラス基板 ( $20 \times 50 \times 0.5\text{mm}$ ) 上にディップ法によりコートし、乾燥後、 $400^\circ\text{C}$ にて0.5時間熱処理してサンプルAを得た。膜厚は約  $4\ \mu\text{m}$ であった。

#### 【0039】

##### 比較例 1

市販チタニアペースト（公称平均粒径200nm）を石英ガラス基板 ( $20 \times 50 \times 0.5\text{mm}$ ) 上にディップ法によりコートし、 $700^\circ\text{C}$ にて1.0時間熱処理してサンプルBを得た。膜厚は約  $4\ \mu\text{m}$ であった。

#### 【0040】

##### 比較例 2

市販チタニアペースト（公称平均粒径200nm）を石英ガラス基板 ( $20 \times 50 \times 0.5\text{mm}$ ) 上にディップ法によりコートし、 $400^\circ\text{C}$ にて0.5時間熱処理してサンプルCを得た。膜厚は約  $4\ \mu\text{m}$ であった。

#### 【0041】

##### 比較例 3

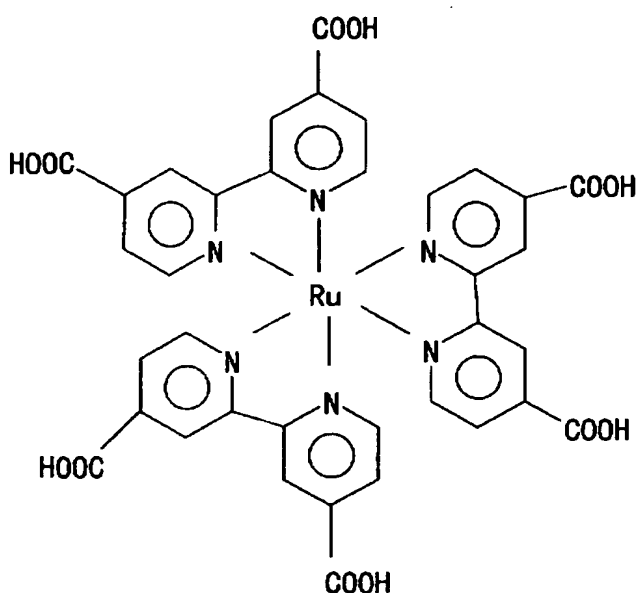
市販チタニアペースト（公称平均粒径30nm）を石英ガラス基板 ( $20 \times 50 \times 0.5\text{mm}$ ) 上にディップ法によりコートし、 $400^\circ\text{C}$ にて0.5時間熱処理してサンプルDを得た。膜厚は約  $4\ \mu\text{m}$ であった。

#### 【0042】

##### 実施例 2

2-メトキシエタノール750mLにテトラエトキシチタン ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) 1モルを加え0.5時間攪拌し、これに2-メトキシエタノール100mL及びアセチルアセトン0.01モルを加え1時間攪拌し、さらに2-メトキシエタノール150mL及び水3モルを加え0.5時間攪拌してコーティング液を得た。このコーティング液をポリカーボネート基板 ( $20 \times 50 \times 0.5\text{mm}$ ) 上にディップ法によりコートし、乾燥前にマイクロ波処理 (2.8GHz、1200W) を15分間施し、下式

## 【化1】



で表されるルテニウム錯体のエタノール溶液 (10mol/L) に浸漬し、100℃にて1時間乾燥してサンプルEを得た。膜厚は約4  $\mu$ mであった。

## 【0043】

## 実施例3

2-メトキシエタノール750mLにテトラエトキシチタン ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) 1モルを加え0.5時間攪拌し、これに2-メトキシエタノール100mL及びアセチルアセトン0.01モルを加え0.5時間攪拌し、色素として上記式で表されるルテニウム錯体10モルを加え0.5時間攪拌し、さらに2-メトキシエタノール150mL及び水3モルを加え0.5時間攪拌して色素含有コーティング液を得た。このコーティング液をポリカーボネート基板 (20×50×0.5mm) 上にディップ法によりコートし、乾燥前に紫外線 (高圧水銀灯、400W) を照射し、230℃にて10分間熱処理してサンプルF1を得た。膜厚は約6  $\mu$ mであった。

## 【0044】

## 実施例4

2-メトキシエタノール750mLにテトラエトキシチタン ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) 1モルを加え0.5時間攪拌し、これに2-メトキシエタノール100mL及びアセチルアセト

ン0.01モルを加え0.5時間攪拌し、色素として上記式で表されるルテニウム錯体10モルを加え0.5時間攪拌し、さらに2-メトキシエタノール150mL及び水3モルを加え0.5時間攪拌して色素含有コーティング液を得た。このコーティング液をポリカーボネート基板 (20×50×0.5mm) 上にディップ法によりコートし、エタノールの水溶液 (1 mol/L) 中に浸漬し、超音波 (25kHz、200W) を照射し、230℃にて10分間熱処理してサンプル F 2 を得た。膜厚は約 6  $\mu$ mであった。

#### 【0045】

##### 実施例 5

2-メトキシエタノール750mLにテトラエトキシチタン ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) 1モルを加え0.5時間攪拌し、これに2-メトキシエタノール100mL及びアセチルアセトン0.01モルを加え0.5時間攪拌し、色素として上記式で表されるルテニウム錯体10モルを加え0.5時間攪拌し、さらに2-メトキシエタノール150mL及び水3モルを加え0.5時間攪拌して色素含有コーティング液を得た。このコーティング液をポリカーボネート基板 (20×50×0.5mm) 上にディップ法によりコートし、乾燥前にマイクロ波処理 (2.8GHz、1200W) を施し、サンプル F 3 を得た。膜厚は約 5  $\mu$ mであった。

#### 【0046】

こうして得られたサンプルの d 1、d 2 及び d 3 を電子顕微鏡観察により測定し、結果を表 1 に示す。

#### 【0047】



【表 1】

サンプルNo.	TiO <sub>2</sub> 平均粒径	微細気孔径	連通気孔径	増感色素
	d1 (nm)	d2 (nm)	d3 (nm)	
A	41	13	48	なし
B	214	0	28	↑
C	208	0	115	↑
D	57	0	74	↑
E	45	13	53	あり
F1	44	15	51	あり (均一コート)
F2	41	14	52	↑
F3	42	13	56	↑

## 【0048】

また、これらサンプルの色素増感型太陽電池の酸化物半導体電極の特性として、波長300～650nmの入射光に対する散乱率（R）、吸収率（A）及び透過率（T）と、電解質との接触面積との指標となる多孔質膜の表面積を測定した。具体的には、分光光度計により測定した。これらの結果を表2及び図6～13に示す。

## 【0049】

【表 2】

サンプルNo.													
波長 (nm)	A			B			C			D			
	散乱率 (%)	吸収率 (%)	透過率 (%)	散乱率 (%)	吸収率 (%)	透過率 (%)	散乱率 (%)	吸収率 (%)	透過率 (%)	散乱率 (%)	吸収率 (%)	透過率 (%)	
650	7	0	93	35	5	60	45	4	51	35	1	64	
600	8	0	92	30	3	67	44	4	52	30	3	67	
550	12	3	85	40	9	51	43	8	49	40	6	54	
500	17	5	78	42	12	46	38	15	47	42	5	53	
450	21	5	74	31	8	61	34	17	49	31	4	65	
400	15	14	71	29	14	57	32	15	53	29	12	59	
350	4	89	7	10	45	45	14	44	42	10	88	2	
300	0	92	8	12	40	48	13	38	49	12	82	6	
表面積 ( $\text{m}^2/\text{m}^2$ )	856			1168			194			441			
サンプルNo.													
波長 (nm)	E			F1			F2			F3			
	散乱率 (%)	吸収率 (%)	透過率 (%)	散乱率 (%)	吸収率 (%)	透過率 (%)	散乱率 (%)	吸収率 (%)	透過率 (%)	散乱率 (%)	吸収率 (%)	透過率 (%)	
650	6	1	93	5	3	92	6	2	92	2	4	94	
600	8	20	72	5	24	71	8	21	71	4	18	78	
550	14	40	46	14	63	23	14	51	35	10	71	19	
500	18	62	20	17	74	9	18	75	7	15	82	3	
450	26	58	16	22	72	6	21	78	1	19	80	1	
400	20	50	30	18	65	17	20	68	12	11	72	17	
350	4	90	6	4	92	4	3	92	5	2	94	4	
300	0	97	3	0	96	4	0	98	2	0	99	1	
表面積 ( $\text{m}^2/\text{m}^2$ )	1261			1496			1275			1387			

表面積はコーティング後の面積 ( $\text{m}^2$ ) / コーティング前の面積 ( $\text{m}^2$ ) である。

【0050】

これらの結果より、まず増感色素を含まないサンプルA～Dにおいて、本発明品（サンプルA）が評価波長域帯すべてにわたって散乱率が約20%以下であることがわかる。これに対して比較サンプルB及びCでは、 $d_1$  値が大きいことに起因し400nm以上で特に散乱が大きく、また400nm以下の帯域における吸収率も50%以下と低い値である。特にサンプルCでは $d_3$  値も100nmオーダーと大きいため、500nm以上の帯域でサンプルCよりも散乱が大きいたことがわかる。また、サンプルDは $d_1$  値が本発明のサンプルと同等であるため、短波長域での散乱は低く、また吸収は90%レベルを呈したが、400nm以上の帯域では本発明品に較べて散乱が大きい。これは、サンプルDの $d_3$  値が本発明品よりも大きいこと、またチタニア粒界層が本発明品よりも厚いことに起因すると考えられる。また、サンプルBからDに対してサンプルAの表面積値は50%以上であるため、発電効率の点でも本発明の半導体電極を用いた太陽電池は従来品を大きく上回ることが予想される。

#### 【0051】

次に、増感色素を含有し、本発明の方法により結晶化させたチタニア層を有するサンプルE、F1、F2、及びF3について、サンプルF1～F3のいずれも400nm以下の短波長域において高温加熱焼成プロセスで成膜されたサンプルAと同等の散乱及び吸収能を有していることがわかる。すなわち、本発明の方法により、基材であるポリカーボネートの耐熱温度以下に加熱温度を抑えつつもチタニアのアナターゼ相が形成されたことがわかる。

#### 【0052】

サンプルEとの比較では、増感色素の吸収帯域である400～550nmにおいてサンプルEの吸収率が45～60%であるのに対し、サンプルF1～F3では吸収率が60～80%と大幅な向上が得られた。これはチタニアコーティング液調製プロセスにおいて、テトラエトキシチタンの加水分解、脱水縮重合の前に色素分子が添加され、分子オーダーでチタン分子と均一に混合分散され、その後のテトラエトキシチタンの加水分解、脱水縮重合過程において形成される $-(Ti-O)-$ 結合の隙間にこの色素分子が配置され、最終的にチタニア粒子上に均一色素層を形成するためであると考えられる。さらにサンプルAの結果からもわかるように、本発

明におけるチタニア層は400nm以上の可視光域に対しての透明性が70～90%以上と高く、従って増感色素の吸収帯域である400～550nmにおいて、従来品に較べた界吸収能を発現することが可能である。

### 【 0 0 5 3 】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、高い透明性と大きな表面積を両立し、紫外域のみならず可視光域に対しても高い応答性を呈し、さらに有機樹脂系透明フィルムを基板として用いることが可能な可撓性を有する、色素増感型太陽電池用の酸化物半導体電極が提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

従来の色素増感型太陽電池の構成を示す断面図である。

##### 【図 2】

図 1 に示す色素増感型太陽電池の部分拡大断面図である。

##### 【図 3】

本発明の酸化物半導体電極の構成を示す断面図である。

##### 【図 4】

図 3 に示す酸化物半導体電極の部分拡大断面図である。

##### 【図 5】

図 4 におけるチタニア粒子の拡大模式図である。

##### 【図 6】

サンプル A の散乱率、吸収率及び透過率の測定結果を示すグラフである。

##### 【図 7】

サンプル B の散乱率、吸収率及び透過率の測定結果を示すグラフである。

##### 【図 8】

サンプル C の散乱率、吸収率及び透過率の測定結果を示すグラフである。

##### 【図 9】

サンプル D の散乱率、吸収率及び透過率の測定結果を示すグラフである。

##### 【図 1 0】

サンプル E の散乱率、吸収率及び透過率の測定結果を示すグラフである。

【図 1 1】

サンプル F 1 の散乱率、吸収率及び透過率の測定結果を示すグラフである。

【図 1 2】

サンプル F 2 の散乱率、吸収率及び透過率の測定結果を示すグラフである。

【図 1 3】

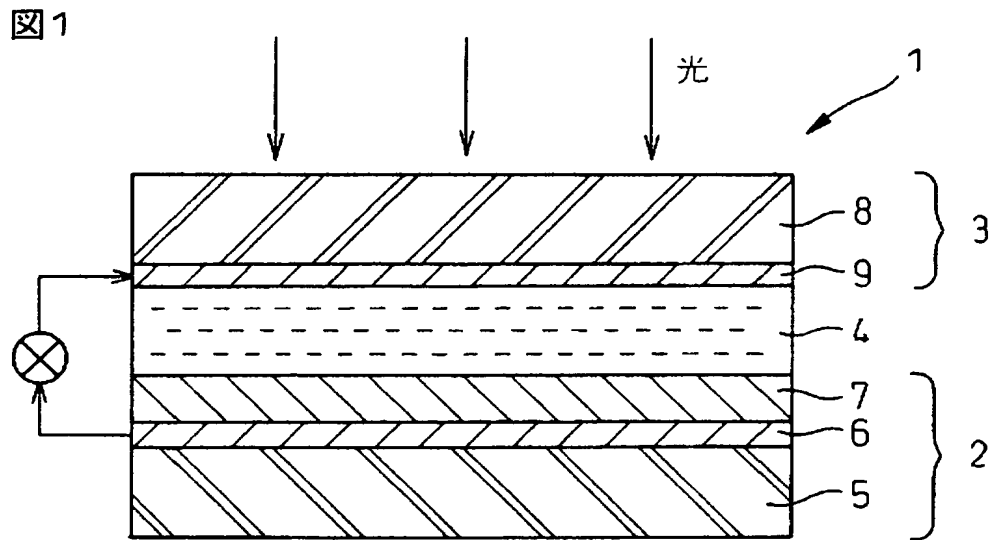
サンプル F 3 の散乱率、吸収率及び透過率の測定結果を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1…色素増感型太陽電池
- 2…酸化物半導体電極
- 3…対極
- 4…電解質
- 5、8…ガラス基板
- 6、9…透明導電膜
- 7、14…酸化物半導体層
- 10、17…チタニア粒子
- 11…色素
- 12…酸化物半導体電極
- 13…導電性基板
- 15…基板
- 16…導電膜
- 18…微細気孔
- 19…連通気孔

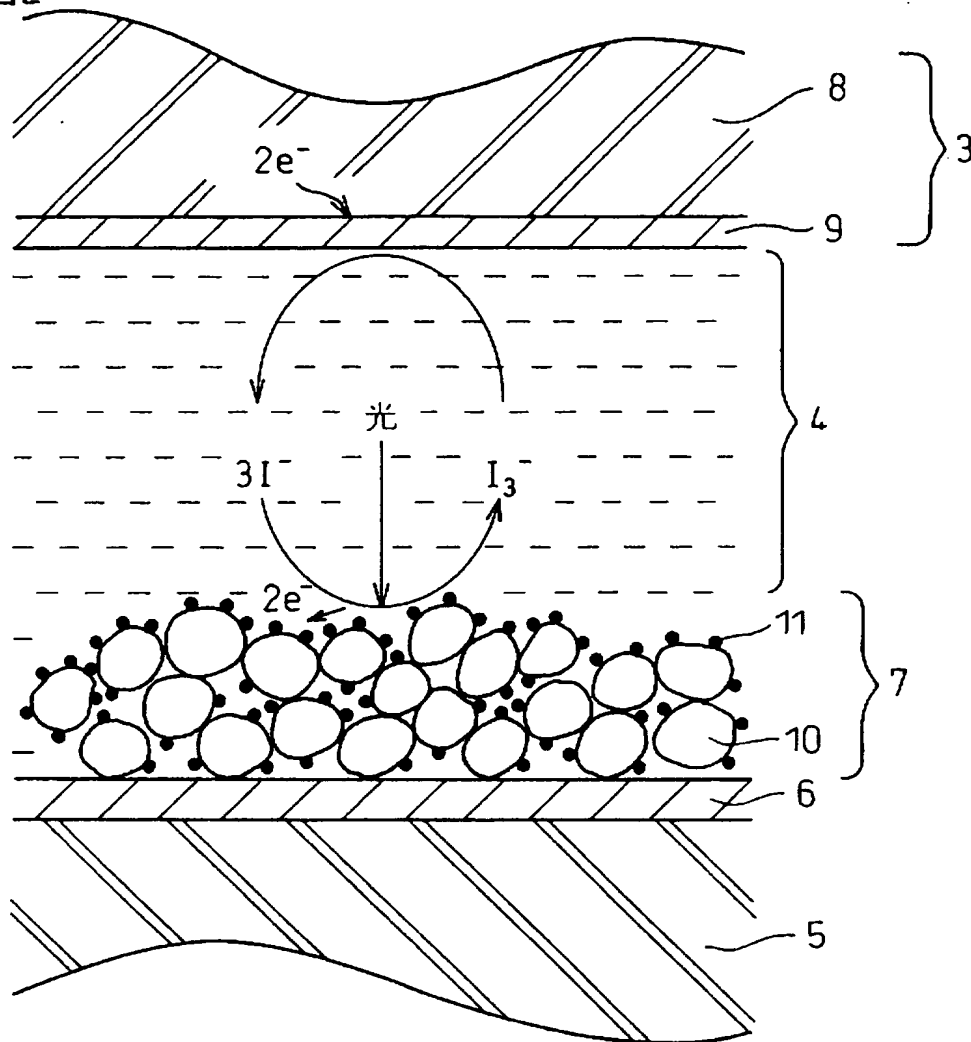
【書類名】 図面

【図 1】



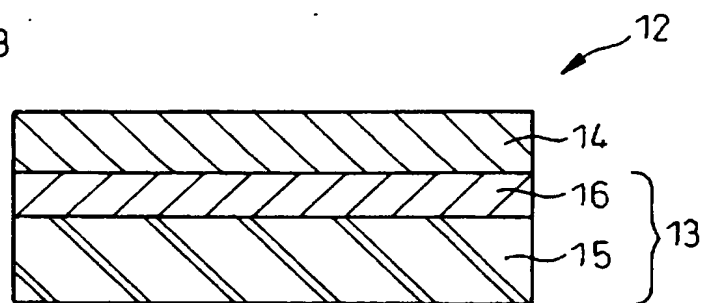
【図 2】

図 2

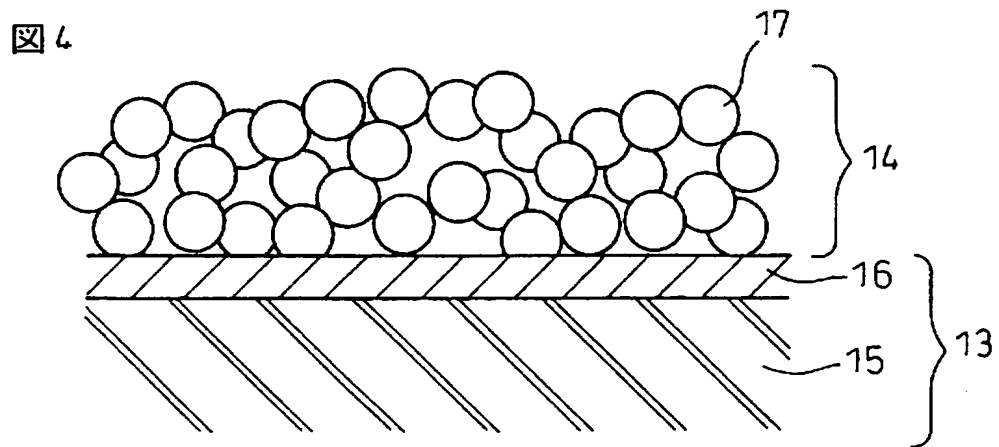


【図 3】

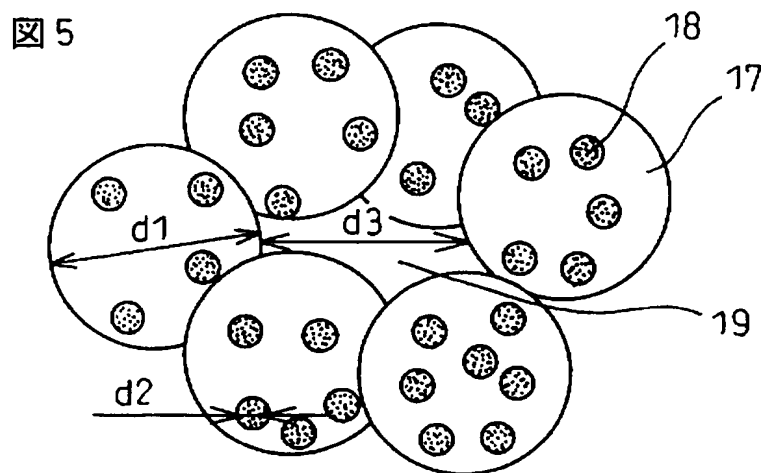
図 3



【図 4】



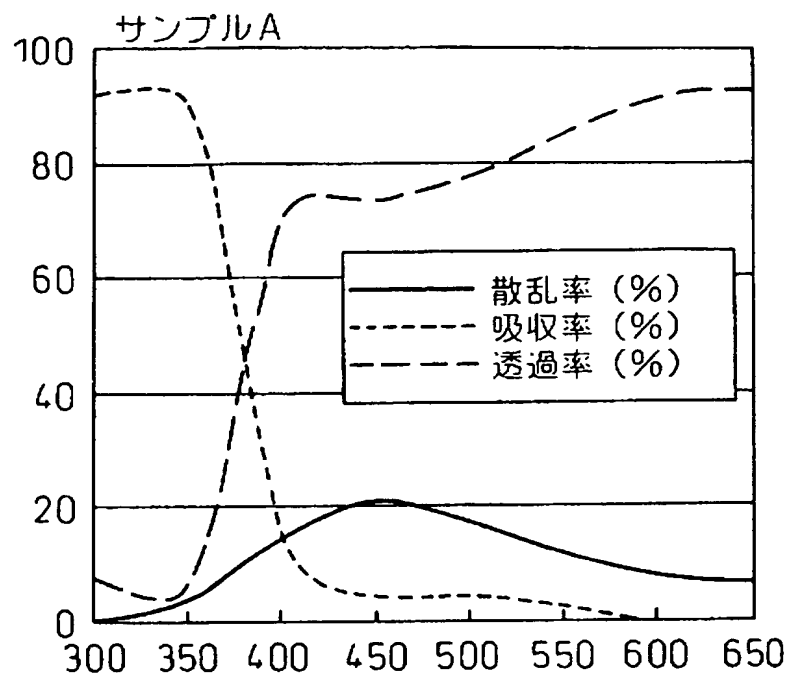
【図 5】





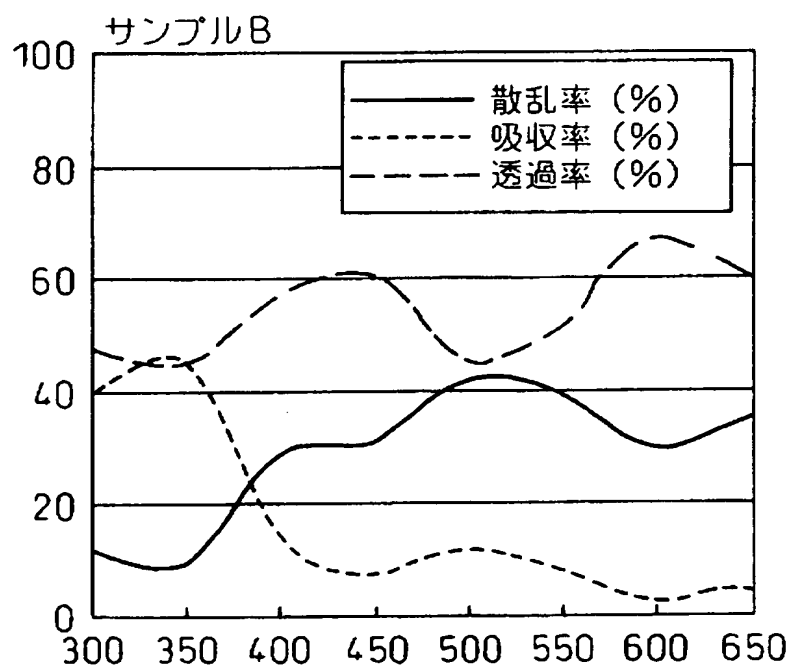
【図 6】

図 6

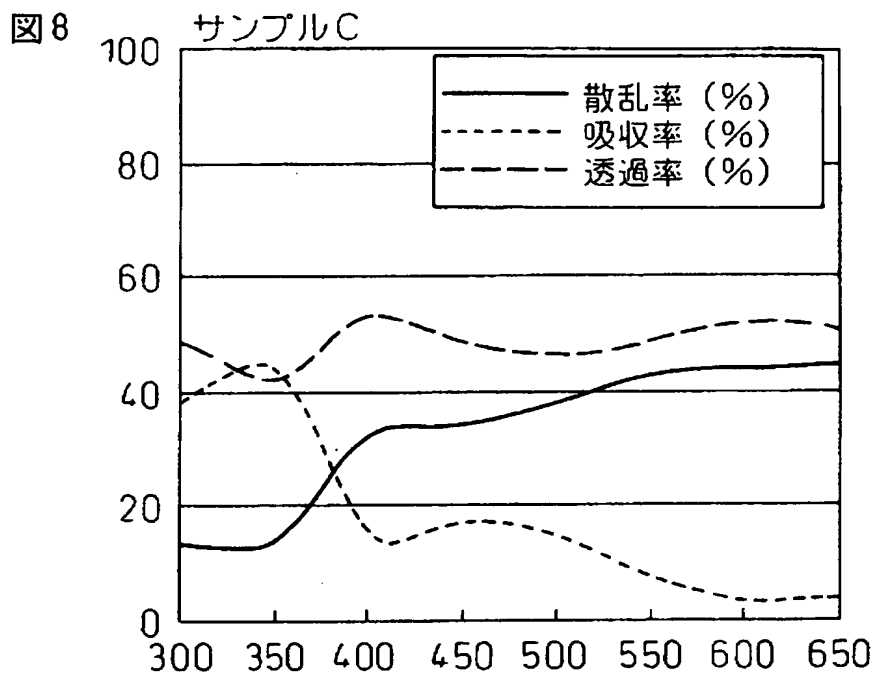


【図 7】

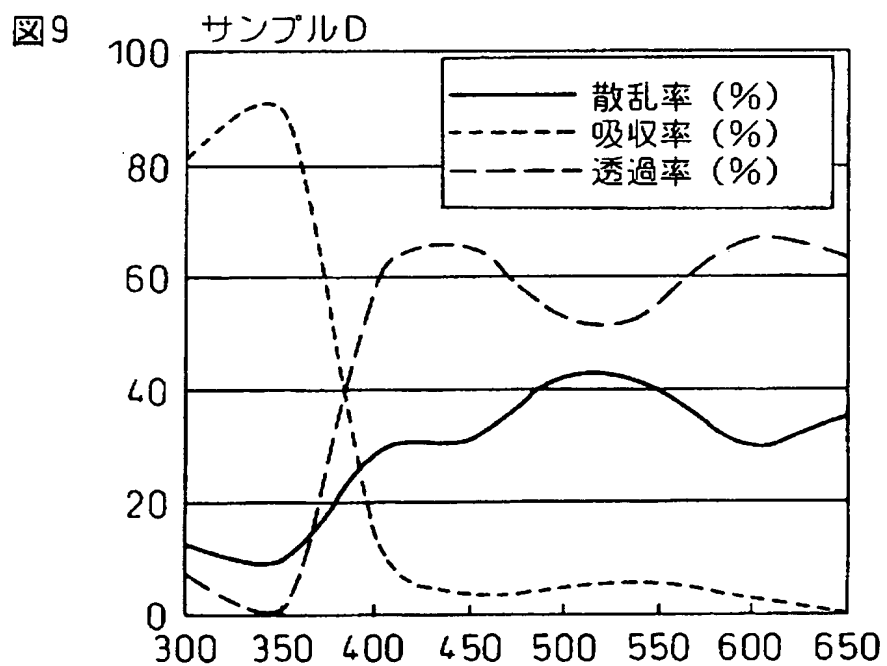
図 7



【図 8】

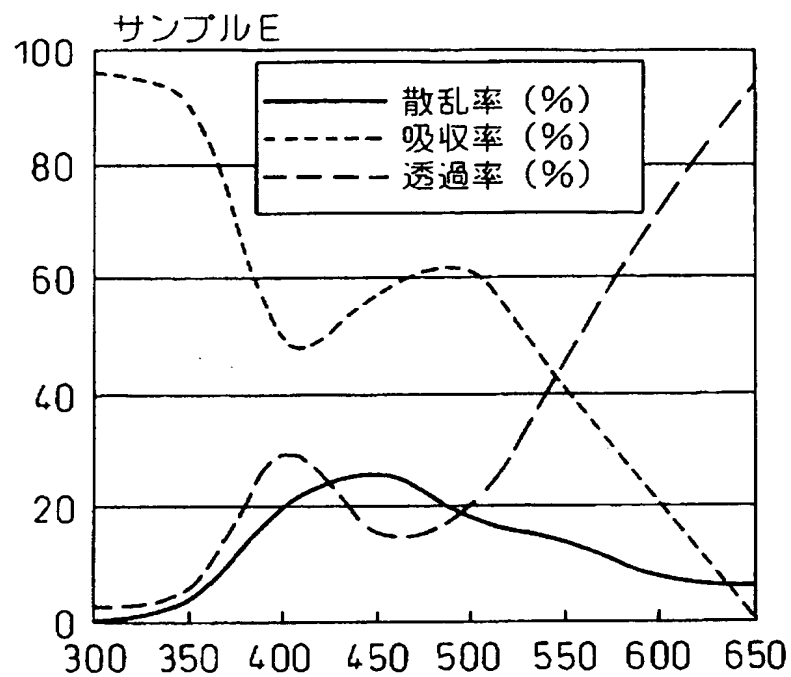


【図 9】



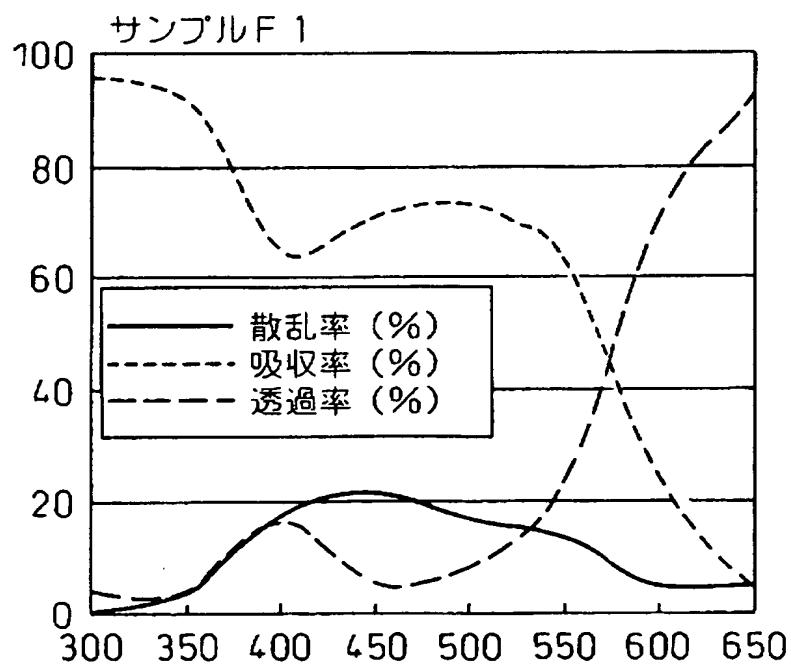
【図 10】

図 10



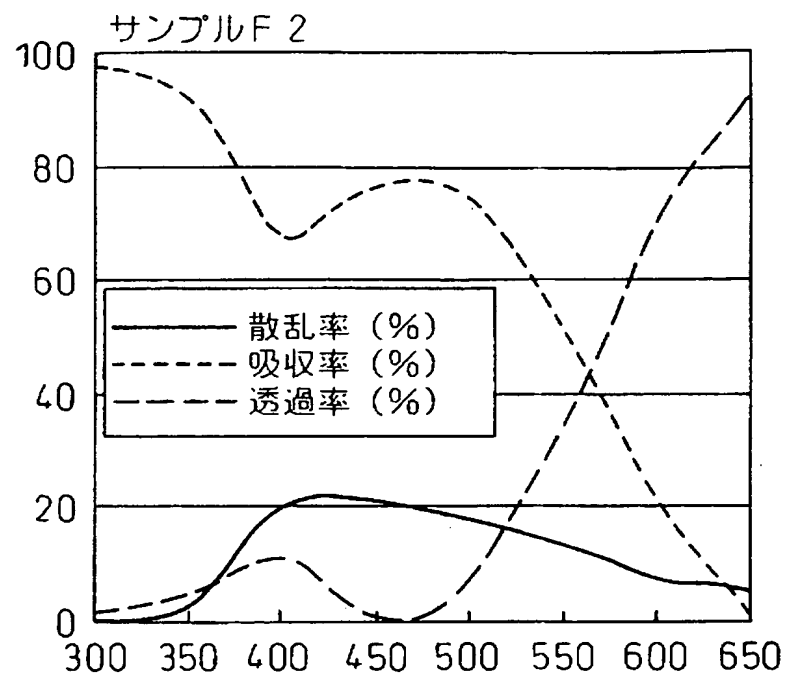
【図 11】

図 11



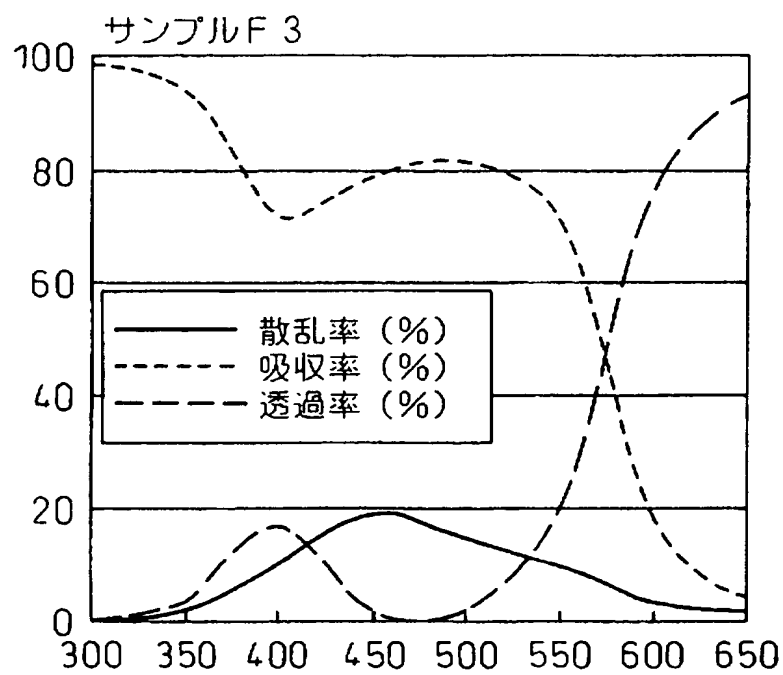
【図 12】

図12



【図 13】

図13



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い透明性と大きな表面積を両立し、紫外域のみならず可視光域に対しても高い応答性を呈する酸化物半導体電極を提供する。

【解決手段】 導電性基板と、前記導電性基板上に形成された酸化物半導体層を含む酸化物半導体電極において、前記酸化物半導体層を、気孔を有するチタニア粒子を複数接合させ、連通気孔を形成してなる多孔質層とする。チタニア粒子が有する気孔の径が10～40 nmであり、前記連通気孔の径が10～70 nmであり、チタニア粒子の平均径が10～70 nmであることが好ましい。

【選択図】 図4

特願 2 0 0 2 - 2 4 3 8 5 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 2 0 7 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

氏 名

トヨタ自動車株式会社